الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية



الديوان الوطني للامتحانات والمسابقات

امتحان بكالوريا التعليم الثانوي — دورة: 2022

الشعبة: تقني رياضي

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) — المدة: 04 سا و30 د

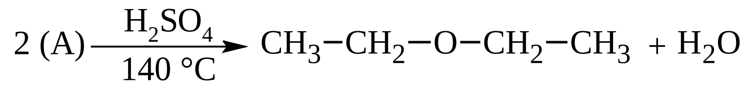
على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:

الموضوع الأول

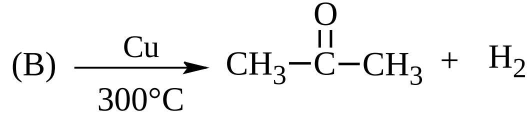
يحتوي الموضوع على (04) صفحات (من الصفحة 1 من 7 إلى الصفحة 4 من 7)

التمرين الأول: (07 نقاط)

1) نجري على المركبين العضويين (A) و (B) التفاعلين الآتيين:



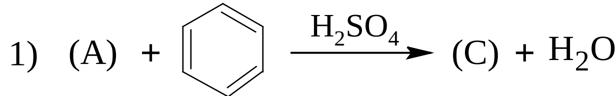
$$2\,(A) \xrightarrow[140\,°C]{H_2SO_4} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$



$$(B) \xrightarrow[300°C]{Cu} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2$$

– جد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A) وللمركب (B).

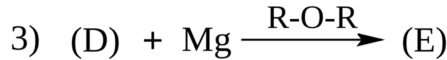
2) لتحضير مركب (H) نجري التفاعلات التالية:



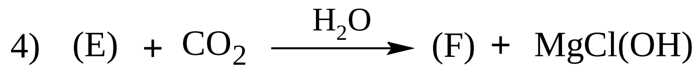
$$1)\quad (A) + C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} (C) + H_2O$$



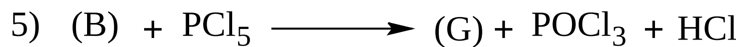
$$2)\quad (C) + Cl_2 \xrightarrow{UV} (D) + HCl$$



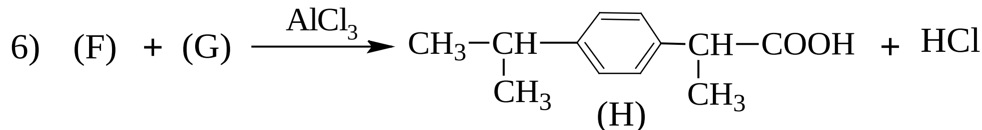
$$3)\quad (D) + Mg \xrightarrow{R-O-R} (E)$$



$$4)\quad (E) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (F) + MgCl(OH)$$



$$5)\quad (B) + PCl_5 \longrightarrow (G) + POCl_3 + HCl$$



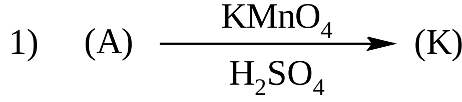
$$6)\quad (F) + (G) \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + HCl$$

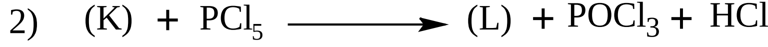
(H)

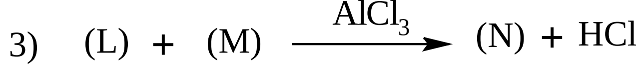
أ– جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) ، (D) ، (E) ، (F) و (G).

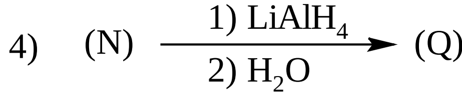
ب– اكتب التفاعلات الكيميائية المؤدية إلى تحضير الأمين الثانوي(X) باستعمال المركبات (D) ، (G) وNH_3.

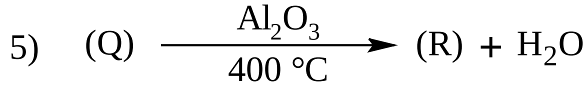
3) يمكن تحضير البوليمير(P) انطلاقا من المركب (A) وفق ما يلي:

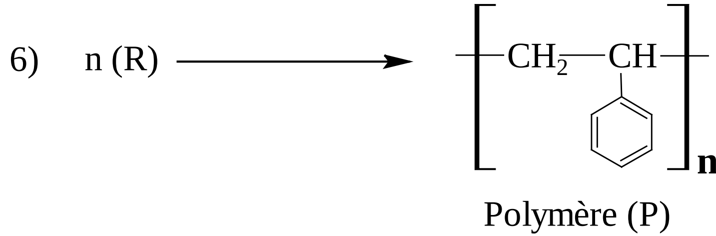












Polymère (P)

أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (K) ، (L) ، (M) ، (N) ، (Q) و (R).

ب- أعط مقطعا من البوليمير(P) يحتوي على وحدتين بنائيتين.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- يدخل في تركيب ثلاثي غليسريد (TG) الأحماض الدهنية الممثلة في الجدول التالي:

الحمض الدهني (A)	الموقع α	$Cn : 2\Delta^{9,12}$	Ia = 200
الحمض الدهني (B)	الموقع β	لا يتفاعل مع اليود	نسبة الأوكسجين فيه 18,6%
الحمض الدهني (C)	الموقع α'	H_3C–(سلسلة زيقزاق مع رابطة ثنائية)–COOH	

1) جد الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية (A) ، (B) ، (C).

2) استنتج الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسريد (TG).

3) احسب قرينة اليود (I_i) لثلاثي الغليسريد (TG).

يعطى: $M_H = 1g.mol^{-1}$; $M_C = 12g.mol^{-1}$; $M_O = 16g.mol^{-1}$; $M_K = 39g.mol^{-1}$; $M_I = 127g.mol^{-1}$

4) اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي غليسريد يتكون من الغليسرول والحمضين الدهنيين (B) و (C).

II- التحليل المائي الحامضي لرباعي الببتيد يعطي الأحماض الأمينية المبيّنة في الجدول التالي:

السيستيين (Cys)	الغليسين (Gly)	الليزين (Lys)
$H_2N-CH(CH_2-SH)-COOH$	$H_2N-CH(H)-COOH$	$H_2N-CH((CH_2)_4-NH_2)-COOH$
pH_i = **?**	pH_i = 5,97	pH_i =9,74

1) صنّف الأحماض الأمينية السابقة.

2) يتأين الحمض الأميني السيستيين (Cys) عند تغير قيم الـ pH.

أ– اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستيين (Cys) عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 12.

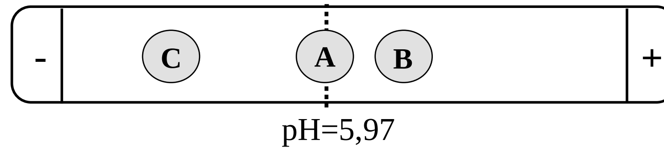
علما أنّ: $pKa_1 = 1,96 \quad ; \quad pKa_2 = 10,28 \quad ; \quad pKa_R = 8,18$

ب– استنتج قيمة الـ pH_i للحمض الأميني السيستيين.

جـ– أعط الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستيين عند pH=6,5 مبيّنا الصيغة السائدة.

د– ماهي الصيغة الأيونية التي يهجر بها الحمض الأميني السيستيين عند pH=6,5 ؟

3) يوضع مزيجا من الأحماض الأمينية السابقة في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH= 5,97 وبعد الفصل تحصلنا على مايلي:



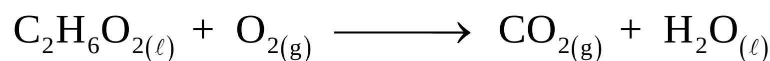
أ– استنتج الأحماض الأمينية السابقة (A) ، (B) و(C).

ب– اكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد A - B - B - C .

جـ– أعط الصيغة الأيونية لرباعي الببتيد عند pH=1 وعند pH=12.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

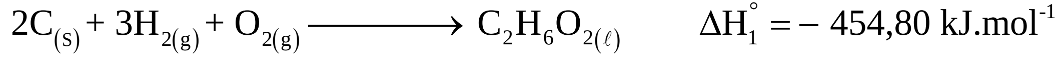
يحترق الإيثان−1، 2− ديول السائل $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH_{(\ell)}$ احتراقا تاما عند 25°C وتحت ضغط 1atm وفق المعادلة التالية:



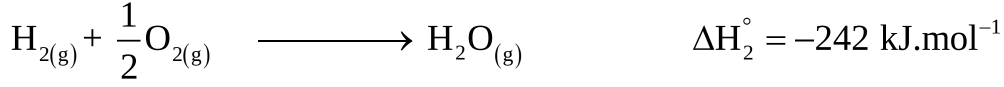
$$C_2H_6O_{2(\ell)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)}$$

1) وازن معادلة الاحتراق.

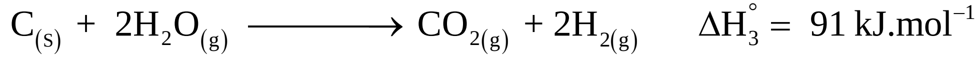
2) استنتج أنطالبي احتراق الإيثان−2،1− ديول السائل $\Delta H^{\circ}_{comb}(C_2H_6O_{2(\ell)})$ باستخدام المعادلات التالية:



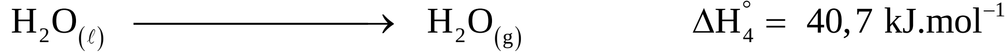
$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow C_2H_6O_{2(\ell)} \qquad \Delta H^{\circ}_1 = -\ 454{,}80\ kJ.mol^{-1}$$



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_2 = -242\ kJ.mol^{-1}$$



$$C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_3 = 91\ kJ.mol^{-1}$$



$$H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_4 = 40{,}7\ kJ.mol^{-1}$$

3) جد التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق السابق.

يعطى: $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

4) ماهي قيمة كمية الحرارة الناتجة عن الاحتراق التام لـ 12,4 g من الإيثان −2،1− ديول السائل؟

يعطى: $M_H = 1\ g.mol^{-1}$; $M_C = 12\ g.mol^{-1}$; $M_O = 16\ g.mol^{-1}$

5) احسب أنطالبي تفاعل احتراق الإيثان −2،1− ديول السائل $\Delta H_{comb}(C_2H_6O_{2(\ell)})$ عند 110°C.

يعطى:

$\Delta H_{vap(H_2O)} = 40{,}7\ kJ.mol^{-1}$ و $T_{eb(C_2H_6O_2)} = 197{,}3°C$; $T_{eb(H_2O)} = 100°C$

المركب	$H_2O_{(\ell)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$C_2H_6O_{2(\ell)}$
$C_p\ (J.mol^{-1}.k^{-1})$	75,29	33,58	37,58	29,37	149,33

انتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع على (03) صفحات (من الصفحة 5 من 7 إلى الصفحة 7 من 7)

التمرين الأول: (07 نقاط)

I− مركّب عضوي أكسيجيني (A) صيغته العامة من الشكل $C_nH_{2n}O$ كتلته المولية $86\ g.mol^{-1}$ يتفاعل مع DNPH ولا يرجع كاشف فهلنغ.

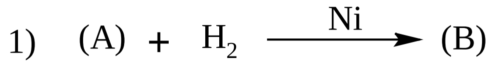
1) أ− ما طبيعة المركب (A)؟

ب− جد صيغته المجملة.

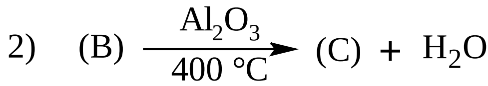
جـ− أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ (A).

يعطى: $M_C = 12\ g.mol^{-1}$; $M_H = 1 g.mol^{-1}$; $M_O = 16\ g.mol^{-1}$

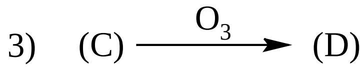
2) نجري انطلاقا من المركب (A) التفاعلات الكيميائية التالية:



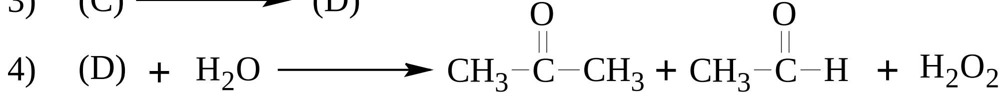
$$1)\quad (A) + H_2 \xrightarrow{Ni} (B)$$



$$2)\quad (B) \xrightarrow[400\ °C]{Al_2O_3} (C) + H_2O$$



$$3)\quad (C) \xrightarrow{O_3} (D)$$



$$4)\quad (D) + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3 + CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H + H_2O_2$$

− جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (A) ، (B) ، (C) و (D).

3) نمزج 0,5 mol من حمض الإيثانويك مع 0,5 mol من المركب (B) في وجود H_2SO_4 المركز.

أ− اكتب معادلة التفاعل الحادث.

ب− استنتج مردود هذا التفاعل.

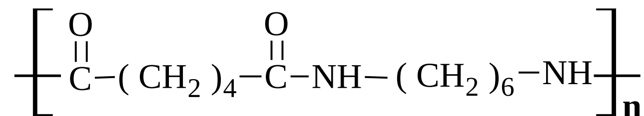
جـ− احسب كتلة الأستر الناتج عند التوازن.

II− لتحضير البوليمير (P) نجري التفاعلات التالية:

− نزع الماء من حلقي الهكسانول صيغته ⬡−OH في وسط حمضي مع التسخين يؤدي إلى المركب (E).

− أكسدة المركب (E) بواسطة $KMnO_4$ المركز في وجود H_2SO_4 مع التسخين تعطي المركب (F).

− بلمرة المركبين (F) و (G) تعطي البوليمير (P) ذو الصيغة:



$$\left[\overset{\overset{O}{||}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH \right]_n$$

1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (E) ، (F) و (G).

2) احسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) علما أنّ درجة بلمرته n=140.

يعطى: $M_N = 14\ g.mol^{-1}$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I– لديك الأحماض الدهنية التالية:

– حمض الميرستيك (A) ذو الصيغة المجملة $C_{14}H_{28}O_2$

– حمض البالميتوأوليك (B) الذي رمزه $C16 : 1\Delta^9$

– حمض الستياريك (C) حمض دهني مشبع قرينة تصبنه $I_S=197{,}18$

1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A) ، (B) و (C).

2) اكتب معادلة تفاعل أكسدة الحمض (B) بواسطة $KMnO_4$ المركز في وجود حمض الكبريت H_2SO_4.

3) تدخل الأحماض الدهنية (B) ، (A) و (C) في تركيب ثلاثي الغليسريد (TG).

أ– أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثلاثي الغليسريد (TG).

ب– احسب قيمة قرينة اليود لـ (TG).

يعطى: $M_H = 1g.mol^{-1}; M_O = 16\ g.mol^{-1}; M_C = 12\ g.mol^{-1}; M_I = 127\ g.mol^{-1}; M_K = 39\ g.mol^{-1}$

II– لديك الجدول التالي:

الحمض الأميني	رمزه	الجذر R	pKa_1	pKa_2	pKa_R	pH_i
حمض الغلوتاميك	Glu	$-(CH_2)_2\text{-}COOH$	2,19	9,67	؟	3,22
التيروزين	Tyr	$-CH_2-C_6H_4-OH$	2,20	9,11	10,46	؟
الثريونين	Thr	$-CH(OH)\text{-}CH_3$	2,09	؟	//////	5,60

1) أكمل الجدول مبرّرا إجابتك.

2) اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Tyr عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 12.

3) علّل صعوبة الفصل بالهجرة الكهربائية بين Thr و Tyr عند $pH = 5{,}60$.

4) يتكون رباعي ببتيد من الأحماض الأمينية الموجودة في الجدول السابق على الشكل التالي: D - E - D - F .

علما أنّ: D حمض أميني له 4 مماكبات ضوئية و F حمض أميني له $pH_i = 3{,}22$.

أ– أعط الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد.

ب– اكتب الصيغة الأيونية للببتيد السابق عند $pH = 12$.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

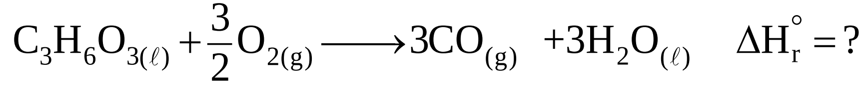
I– يحتوي مسعر خاص سعته الحرارية $C_{cal} = 100J.K^{-1}$ على $V=100mL$ من الماء درجة حرارته $T=23{,}7°C$ نحرق بداخله كتلة $m=1g$ من الغلوكوز $C_6H_{12}O_{6\,(s)}$ فنسجّل عند التوازن درجة حرارة $T_f = 53{,}8°C$.

1) احسب كمية الحرارة Q_{Comb} الناتجة عن احتراق الغلوكوز.

يعطى: $c_{eau} = 4{,}185\ J.g^{-1}.K^{-1}\ ;\ \rho_{H_2O} = 1g.mL^{-1}\ ;\ M_C = 12g.mol^{-1}\ ;\ M_O = 16g.mol^{-1};\ M_H = 1g.mol^{-1}$

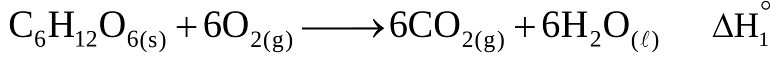
2) استنتج أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز ΔH_1° .

3) احسب ΔH_r° أنطالبي التفاعل التالي:



$$C_3H_6O_{3(\ell)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?$$

علما أنّ:



$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_1^\circ$$

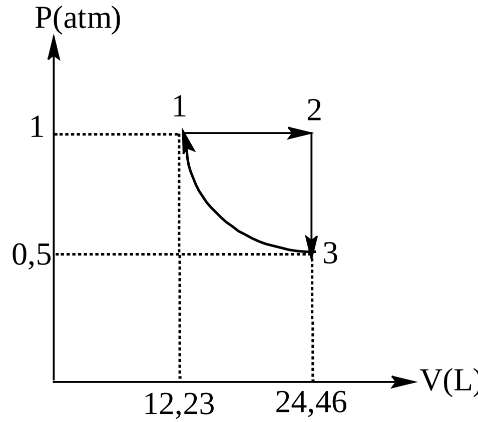


$$C_6H_{12}O_{6(s)} \longrightarrow 2C_3H_6O_{3(\ell)} \qquad \Delta H_2^\circ = -84,6\ kJ.mol^{-1}$$



$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_3^\circ = -284\ kJ.mol^{-1}$$

II− يخضع 0,5 mol من غاز مثالي إلى التحولات الموضّحة في المخطط التالي:



1) أكمل الجدول الآتي:

T(K)	V(L)	P(atm)	الحالة
298	....	....	1
....	....	....	2
298	....	....	3

2) ما نوع التحول من الحالة 3 إلى الحالة 1؟

3) احسب قيمة كل من:

أ− $W_{1\rightarrow 2}$ و $W_{3\rightarrow 1}$

ب− $Q_{1\rightarrow 2}$ ، $Q_{2\rightarrow 3}$ و $Q_{3\rightarrow 1}$

جـ− $\Delta U_{1\rightarrow 2}$ و $\Delta U_{2\rightarrow 3}$

يعطى: $1atm = 1,01325.10^5 Pa$; $C_V = \frac{3R}{2}$; $R = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

انتهى الموضوع الثاني

عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (07 نقاط) 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبين: (A) و (B): (A) : CH_3-CH_2-OH ، (B) : $CH_3-CH(OH)-CH_3$	2 x 0,25	**00,50**
2) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) ، (D)، (E)، (F) و (G): (C) : $C_6H_5-CH_2-CH_3$ (D) : $C_6H_5-CH(Cl)-CH_3$ (E) : $C_6H_5-CH(MgCl)-CH_3$ (F) : $C_6H_5-CH(CH_3)-COOH$ (G) : $CH_3-CH(Cl)-CH_3$	5 x 0,50	**03,00**
ب- التفاعلات الكيميائية المؤدية إلى تحضير الأمين الثانوي (X): $C_6H_5-CH(Cl)-CH_3 + NH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH(CH_3)-NH_2 + HCl$ $C_6H_5-CH(CH_3)-NH_2 + CH_3-CH(Cl)-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH(CH_3)-NH-CH(CH_3)-CH_3 + HCl$ (X) **ملاحظة: تقبل الإجابة في حالة الانطلاق من تفاعل المركب G مع NH_3**	2 x 0,25	
3) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (K)، (L)، (M)، (N)، (Q)، (R): (K) : CH_3-COOH (L) : CH_3-COCl (M) : C_6H_6 (N) : $C_6H_5-CO-CH_3$ (Q) : $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$ (R) : $C_6H_5-CH=CH_2$	6 x 0,50	**03,50**
ب- مقطع من بوليمير يحتوي على وحدتين بنائيتين: $\cdots-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-\cdots$	0,50	

01,75	0,25 0,25 0,25 0,25 0,25 0,25 0,25	**التمرين الثاني: (07 نقاط)** **I-**1) الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية: (A) ، (B) ، (C): – إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (A): $1mol(A) \longrightarrow 1mol(KOH)$ $\left.\begin{matrix} M_{(A)} \longrightarrow 56g \\ 1g \longrightarrow 200\times10^{-3}g \end{matrix}\right\} \Rightarrow M_{(A)} = \frac{56}{200\times10^{-3}} = 280g.mol^{-1}$ $14n-4+32 = 280 \Rightarrow n = 18$ $(A): CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ – إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (B): $I_i = 0 \Rightarrow C_nH_{2n}O_2$ $\left.\begin{matrix} M_{(B)} \longrightarrow 100\% \\ 32g \longrightarrow 18,6\% \end{matrix}\right\} \Rightarrow M_{(B)} = \frac{3200}{18,6} = 172g.mol^{-1}$ $14n+32 = 172 \Rightarrow n = 10$ $(B): CH_3-(CH_2)_8-COOH$ – إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (C): $(C): CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
00,25	0,25	2) الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد (TG): $CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$ $CH-O-CO-(CH_2)_8-CH_3$ $CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$
00,75	0,25 0,50	3) حساب قرينة اليود (I_i) لثلاثي الغليسيريد (TG): $TG + 3H_2O \longrightarrow Glycérole + A + B + C$ $M_{(TG)} + 3M_{(H_2O)} = M_{(Glycérole)} + M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(C)}$ $M_{(TG)} + (3\times18) = 92+280+172+282$ $M_{(TG)} = 92+280+172+282-(3\times18)$ $\quad M_{(TG)} = 772\ g.mol^{-1}$ $\left.\begin{matrix} M_{(TG)} \longrightarrow 3\times254\,g \\ 100g \longrightarrow I_i \end{matrix}\right\} \Rightarrow I_i = \frac{3\times254\times100}{772}$ $\quad \boxed{I_i = 98,7}$ **ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}**

00,75	3 x 0,25	4) الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريد يتكون من الحمضين الدهنيين (B) و (C) $CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ $CH-O-CO-(CH_2)_8-CH_3$ CH_2-OH $CH_2-O-CO-(CH_2)_8-CH_3$ $CH-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ CH_2-OH $CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ $CH-OH$ $CH_2-O-CO-(CH_2)_8-CH_3$
0,375	3 x 0,125	**II**- 1) تصنيف الأحماض الأمينية: **Cys :** حمض أميني كبريتي **Gly :** حمض أميني خطي بسيط **Lys :** حمض أميني قاعدي
02,00	4 x 0,25	2) أ- الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستيين **Cys** عند تغير pH من 1 إلى 12: محور pH: $pKa_1=1,96$ ، pH_i ، $pKa_R=8,18$ ، $pKa_2=10,28$ $H_3N^+-CH(CH_2-SH)-COOH \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} H_3N^+-CH(CH_2-SH)-COO^- \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} H_3N^+-CH(CH_2-S^-)-COO^- \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} H_2N-CH(CH_2-S^-)-COO^-$
	0,25	ب– استنتاج قيمة الـ pH_i لحمض السيستيين: $pH_i=\frac{pKa_1+pKa_R}{2} \Rightarrow pH_i=\frac{1,96+8,18}{2}$ $\boxed{pH_i=5,07}$
	2 x 0,125	جـ– الصيغ الأيونية لحمض السيستيين عند pH=6,5 $H_3N^+-CH(CH_2-SH)-COO^-$ $H_3N^+-CH(CH_2-S^-)-COO^-$
	0,25	الصيغة السائدة: $H_3N^+-CH(CH_2-SH)-COO^-$
	0,25	د– الصيغة الأيونية التي يهجر بها السيستيين عند pH=6,5 . $H_3N^+-CH(CH_2-S^-)-COO^-$

01,125	3 x 0,125	3) أ– استنتج الأحماض الأمينية السابقة (A) ، (B) و(C). $(A):\ Gly \quad ; \quad (B):\ Cys \quad ; \quad (C):\ Lys$
	0,25	ب– الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد A - B - B - C . $H_2N-CH(H)-C(=O)-HN-CH(CH_2-SH)-C(=O)-HN-CH(CH_2-SH)-C(=O)-HN-CH((CH_2)_4-NH_2)-COOH$
	0,25	جـ– الصيغة الأيونية لرباعي الببتيد عند pH=1 و pH=12. pH=1 ; $H_3N^+-CH(H)-C(=O)-HN-CH(CH_2-SH)-C(=O)-HN-CH(CH_2-SH)-C(=O)-HN-CH((CH_2)_4-NH_3^+)-COOH$
	0,25	pH=12 ; $H_2N-CH(H)-C(=O)-HN-CH(CH_2-S^-)-C(=O)-HN-CH(CH_2-S^-)-C(=O)-HN-CH((CH_2)_4-NH_2)-COO^-$
		التمرين الثالث: (06 نقاط)
00,75	0,75	1) موازنة معادلة الاحتراق التام للإيثان–1،2– ديول السائل: $$C_2H_6O_{2(\ell)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$$
01,50	3 x 0,25	2) استنتاج $\Delta H^\circ_{comb\,(C_2H_6O_{2(\ell)})}$: $C_2H_6O_{2(\ell)} \longrightarrow 2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad -\Delta H^\circ_1$ $7\times\left(H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^\circ_2\right)$ $2\times\left(C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_3\right)$ $3\times\left(H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)} \qquad -\Delta H^\circ_4\right)$
	0,25	$C_2H_6O_{2(\ell)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$ $\Delta H^\circ_{comb} = -\Delta H^\circ_1 + 7\,\Delta H^\circ_2 + 2\,\Delta H^\circ_3 - 3\,\Delta H^\circ_4$
	0,50	$= -(-454,80) + 7(-242) + 2(91) - 3(40,7)$ $\Delta H^\circ_{comb} = -1179,3\ kJ.mol^{-1}$
		ملاحظة: تقبل الإجابة في حالة حساب الأنطلبي ΔH°_{comb} بطريقة آخرى

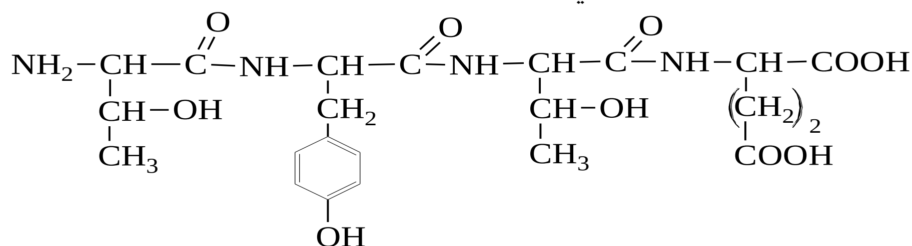
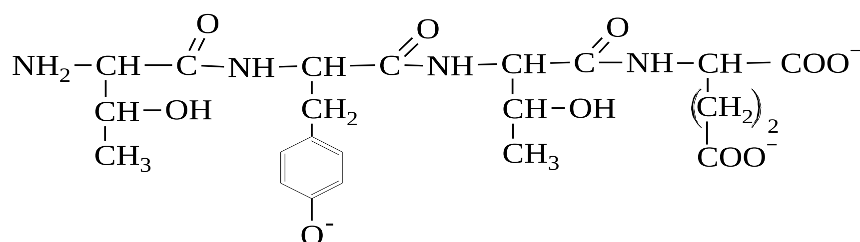
		3) إيجاد التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق السابق:
	0,25	$\Delta H^{\circ}_{comb} = \Delta U + \Delta n_g RT$
01,00	0,25	$\Delta n_g = 2 - \frac{5}{2} = \underline{-0,5mol}$
		$\Delta U = \Delta H^{\circ}_{comb} - \Delta nRT$
	0,50	$\Delta U = -1179,3 - \left(-0,5 \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}\right)$
		$\boxed{\Delta U = -1178,06\ kJ.mol^{-1}}$
	0,25	4) كمية الحرارة الناتجة عن الاحتراق التام لـ 12,4 g من $C_2H_6O_{2(\ell)}$:
01,00	0,25	$\Delta H^{\circ}_{comb} = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H^{\circ}_{comb} \times n$ $\quad M_{C_2H_6O_2} = 62g.mol^{-1}$
	0,50	$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{12,4}{62} = \underline{0,2mol}$
		$Q = -1179,3 \times 0,2 \quad \boxed{Q = -235,86\ kJ}$
		5) أنطالبي الاحتراق للتفاعل عند 110°C:
		298 — 373 — 383 — T° K $H_2O_{(\ell)}$ (298–373) ; Vap H_2O (373) ; $H_2O_{(g)}$ (373–383) $C_2H_6O_{2(\ell)}$ (298–383)
		تتغير الحالة الفيزيائية للماء من السائلة الى الغازية عند 373°K
		باستعمال علاقة كيرشوف:
	0,25	$\Delta H_T = \Delta H^{o}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp dt$
		$\Delta H_{383} = \Delta H^{o}_{298} + \int_{298}^{373} \Delta Cp_1\, dt + 3\Delta H_{vap}(H_2O) + \int_{373}^{383} \Delta Cp_2\, dt$
		$\Delta H_{383} = \Delta H^{o}_{298} + \Delta Cp_1(T_{373} - T_{298}) + 3\Delta H_{vap}(H_2O) + \Delta Cp_2(T_{393} - T_{373})$

01,75	0,25 0,25 0,25 0,25 0,50	$\Delta Cp_1 = 2Cp_{(CO_2)_{(g)}} + 3Cp_{(H_2O)_{(\ell)}} - Cp_{(C_2H_6O_2)_{(\ell)}} - \frac{5}{2}Cp_{(O_2)_{(g)}}$ $= (2\times 37,58) + (3\times 75,29) - 149,33 - (2,5\times 29,37)$ $\boxed{\Delta Cp_1 = 78,275 (J.mol^{-1}.K^{-1})}$ $\Delta Cp_2 = 2Cp_{(CO_2)_{(g)}} + 3Cp_{(H_2O)_{(g)}} - Cp_{(C_2H_6O_2)_{(\ell)}} - \frac{5}{2}Cp_{(O_2)_{(g)}}$ $= (2\times 37,58) + (3\times 33,58) - 149,33 - (2,5\times 29,37)$ $\boxed{\Delta Cp_2 = -46,855 (J.mol^{-1}.K^{-1})}$ $\Delta H_{383} = -1179,3 + 78,275\times(373-298)\times 10^{-3} + (3\times 40,7) + (-46,855)\times(383-373)\times 10^{-3}$ $\boxed{\Delta H_{383} = -1051,79\ kJ.mol^{-1}}$

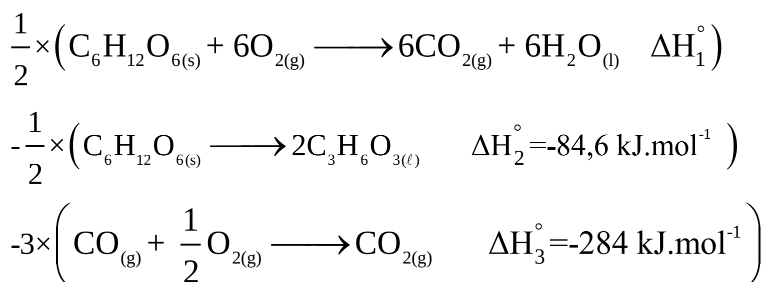
عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	العلامة مجزأة	العلامة مجموعة
التمرين الأول: (07 نقاط)		
1) أ- طبيعة المركب (A): سيتون	0,25	01,25
ب- الصيغة المجملة للمركب (A): $A: C_nH_{2n}O \quad M_{(C_nH_{2n}O)} = 14n + 16 = 86 \Rightarrow n = \frac{70}{14} = \boxed{5}$		
ومنه الصيغة المجملة للمركب (A) : $C_5H_{10}O$	0,25	
جـ- الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ (A). $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$; $CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$; $CH_3-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$	3 x 0,25	
2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C و D: A: $CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$ B: $CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle OH}{\vert}}{CH}-CH_3$ C: $CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{C}=CH-CH_3$ D: $(CH_3)_2C$ و $CH-CH_3$ مرتبطان بحلقة $-O-$ من جهة و $-O-O-$ من جهة أخرى (حلقة أوزونيد: C–O–CH و C–O–O–CH)	4 x 0,50	02,00
3) أ- معادلة التفاعل: $CH_3-COOH + CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle OH}{\vert}}{CH}-CH_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{CH}-CH_3 + H_2O$	0,50	02,00
ب- بما أن الكحول (B) هو كحول ثانوي فإن مردود التفاعل هو 60%	0,25	
جـ- حساب كتلة الأستر الناتج عند التوازن: $R = \frac{n_{ester}}{n_{acide}}.100 \Rightarrow n_{ester} = \frac{R \times n_{(B)}}{100}$	0,25	
$n_{(B)} = \frac{60 \times 0,5}{100} = 0,3mol$		
$M_{ester} = (7 \times 12) + (14 \times 1) + (2 \times 16) = 130\ g.mol^{-1}$	0,50	
$n = \frac{m_{ester}}{M_{ester}} \Rightarrow m_{ester} = n \times M_{ester}$		
$m_{ester} = 0,3 \times 130 \qquad \boxed{m_{ester} = 39g}$	0,50	

		II- 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (E)، (F) و (G):
00,75	3 x 0,25	(E): [حلقة سداسية برابطة ثنائية] ; (F): $HOOC-(CH_2)_4-COOH$; (G): $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$
		2) الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P):
		$n = \frac{M_{polymère}}{M_{motif}} \Rightarrow M_{polymère} = n \times M_{motif}$
01,00	0,50	$M_{motif} = (12M_C) + (22M_H) + (2M_O) + (2M_N)$ $M_{motif} = (12\times12) + (22\times1) + (2\times16) + (2\times14) = 226 g.mol^{-1}$
	0,50	$M_{polymère} = 140 \times 226$ $\boxed{M_{polymère} = 31640\ g.mol^{-1}}$
		التمرين الثاني: (07 نقاط)
		I- 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A)، (B) و (C):
01,25	2 x 0,25	A: $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$; B: $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
		- الحمض الدهني (C)
		1 mol (C) $\longrightarrow$ 1 mol KOH
	0,25	$\left.\begin{matrix} M_C \longrightarrow M_{KOH}\times10^3 \\ 1g \longrightarrow Is \end{matrix}\right\} \Rightarrow M_C = \frac{1\times M_{KOH}\times10^3}{Is} = \frac{56\times10^3}{197,18} = 284\ g.mol^{-1}$
	0,25	$M_{(C)} = M_{C_nH_{2n}O_2} = 14n + 32 = 284 g.mol^{-1} \Rightarrow n = \frac{284-32}{14} = 18$
		ومنه الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (C) هي:
	0,25	C: $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
		2) معادلة تفاعل أكسدة الحمض الدهني (B) :
00,50	2 x 0,25	$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} CH_3-(CH_2)_5-COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH$
		3) أ- الصيغ نصف المفصلة لـ (TG):
	3 x 0,25	$CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$ $CH-O-CO-(CH_2)_{12}-CH_3$ $CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3$ $CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$ $CH-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3$ $CH_2-O-CO-(CH_2)_{12}-CH_3$ $CH_2-O-CO-(CH_2)_{12}-CH_3$ $CH-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$ $CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3$

عناصر الإجابة	مجزأة	مجموع
ب) حساب قرينة اليود لـ (TG): $TG + 3H_2O \longrightarrow Glycérole + A + B + C$ $M_{(TG)} + 3M_{(H_2O)} = M_{(Glycérole)} + M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(C)}$ $1mol\ TG \longrightarrow 1mol\ I_2$ $\left.\begin{matrix} M_{TG} \longrightarrow M_{I_2} \\ 100g \longrightarrow I_i \end{matrix}\right\} \Rightarrow I_i = \frac{100 \times M_{I_2}}{M_{TG}}$	0,25	**01,50**
$M_{Gly} + M_A + M_B + M_C = M_{TG} + 3M_{H_2O}$ $M_{TG} = M_{Gly} + M_A + M_B + M_C - 3M_{H_2O}$ $M_{TG} = (92 + 228 + 254 + 284) - (3 \times 18) = \boxed{804 g.mol^{-1}}$	0,25	
$I_i = \frac{100 \times 254}{804} = 31,592$ $\quad \boxed{I_i = 31,592}$ **ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}**	0,25	
II−1) اكمال الجدول: pKa_R بالنسبة لحمض Glu: $pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pKa_R = 2pH_i - pKa_1 = 2 \times 3,22 - 2,19$ $\quad \boxed{pKa_R = 4,25}$	0,50	**01,50**
pH_i بالنسبة لحمض Tyr: $pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,20 + 9,11}{2}$ $\quad \boxed{pH_i = 5,65}$	0,50	
pKa_2 بالنسبة لحمض Thr: $pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \Rightarrow pKa_2 = 2pH_i - pKa_1 = 2 \times 5,6 - 2,09$ $\quad \boxed{pKa_2 = 9,11}$	0,50	
2) الصيغ الأيونية للحمض الأميني Tyr عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 : محور pH: pKa_1 ، pH_i ، pKa_2 ، pKa_R $H_3N^+-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-COOH \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} H_3N^+-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-COO^- \underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} H_2N-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-COO^- \underset{H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} H_2N-CH(CH_2-C_6H_4-O^-)-COO^-$	4 x 0,25	**01,00**
3) الفصل بالهجرة الكهربائية طريقة غير ملائمة لفصل الحمضين الأمينيين Thr و Tyr لأن الحمضين الأمينيين لهما قيمتي pH_i متقاربة جدا .	0,25	**00,25**
4) أ− الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد $\boxed{D - E - D - F}$: الحمض الأميني **D** له أربعة مماكبات ضوئية اذن هو **Thr** الحمض الأميني **F** له $pH_i = 3,22$ اذن هو **Glu** الحمض الأميني **E** هو **Tyr**		

01,00	0,50	اذن الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد: 
	0,50	**ب−** صيغة نفس الببتيد عند pH = 12: 
		التمرين الثالث: (06 نقاط)
		I− 1) حساب كمية الحرارة Q_{Comb} الناتجة عن إحتراق الغلوكوز :
00,75	0,25	$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{Comb} + Q_{H_2O} + Q_{cal} = 0$
	0,25	$Q_{Comb} = -Q_{H_2O} - Q_{cal} = -m_{H_2O}.c_{H_2O}.\Delta T - C_{cal}.\Delta T$ $Q_{Comb} = -\Delta T\left(m_{H_2O}.c_{H_2O} + C_{cal}\right) =$
	0,25	$Q_{Comb} = -(53,8 - 23,7)(100 \times 4,185 + 100)$ $\boxed{Q_{Comb} = -15606,85\ J = -15,606\ kJ}$
		2) استنتاج أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز ΔH_1° :
01,00	0,25	$\Delta H_1^\circ = \frac{Q_{Comb}}{n_{C_6H_{12}O_6}}$; $n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}$
	0,25	$M_{C_6H_{12}O_6} = 6M_C + 12M_H + 6M_O = 180\ g.mol^{-1}$
	0,25	$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{1}{180} = 5,5556.10^{-3} mol$
	0,25	$\Delta H_1^\circ = \frac{-15,606}{5,5556.10^{-3}}$ $\boxed{\Delta H_1^\circ = -2809,057\ kJ.mol^{-1}}$

3) حساب ΔH_r° أنطالبي التفاعل:

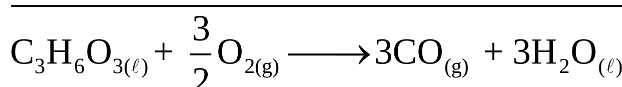


$$\frac{1}{2}\times\left(C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H_1^\circ\right)$$

$$-\frac{1}{2}\times\left(C_6H_{12}O_{6(s)} \longrightarrow 2C_3H_6O_{3(\ell)} \quad \Delta H_2^\circ=-84{,}6\ kJ.mol^{-1}\right)$$

$$-3\times\left(CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_3^\circ=-284\ kJ.mol^{-1}\right)$$

0,25



$$C_3H_6O_{3(\ell)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$$

0,25

$$\Delta H_r^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_1^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_2^\circ - 3\Delta H_3^\circ$$

0,50

$$\Delta H_r = \frac{1}{2}(-2809{,}057) - \frac{1}{2}(-84{,}6) - 3(-284) \qquad \boxed{\Delta H_r^\circ = -510{,}22\ kJ.mol^{-1}}$$

01,00

II-

1) اكمال الجدول:

T(K)	V(L)	P(atm)	الحالة
298	**12,23**	**1**	1
596	**24,46**	**1**	2
298	**24,46**	**0,5**	3

7 x 0,125 — **00,875**

حساب درجة الحرارة T_2:

التحول من الحالة 1 الى الحالة 2 هو تحول تحت ضغط ثابت: $P_1 = P_2 = P$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{V_2.T_1}{V_1} = \frac{24{,}46\times 298}{12{,}23} \qquad \boxed{T_2 = 596\ K}$$

ملاحظة : تقبل الإجابة باستعمال قانون الغازات المثالية

$$T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{1\times 1{,}01325\times 10^5\times 24{,}46\times 10^{-3}}{0{,}5\times 8{,}314} \qquad \boxed{T_2 = 596{,}2\ K}$$

0,125 — **00,125**

2) نوع التحول $3 \leftarrow 1$: تحول عند درجة حرارة ثابتة.

3) احسب قيمة كل من:

أ- $W_{1\to 2}$ و $W_{3\to 1}$:

0,25

$$W_{1\to 2} = -P(V_2 - V_1)$$

$$W_{1\to 2} = -1{,}01325\times 10^5\times(24{,}46\times 10^{-3} - 12{,}23\times 10^{-3}) = -1239{,}2 \qquad \boxed{W_{1\to 2} = -1239{,}2\ J}$$

$$W_{3\to 1} = -nRTLn\frac{V_1}{V_3} = nRTLn\frac{V_3}{V_1}$$

0,25

$$W_{3\to 1} = 0{,}5\times 8{,}314\times 298\times Ln\frac{24{,}46}{12{,}23} \qquad \boxed{W_{3\to 1} = 858{,}66\ J}$$

02,25	0,25 0,25 0,25 0,25 0,25 0,25 0,25	ب- $Q_{1\to2}$ ، $Q_{2\to3}$ و $Q_{3\to1}$ $Q_{1\to2} = Q_p = nCp\Delta T = nCp(T_2 - T_1)$ $Cp - Cv = nR \Rightarrow Cp = Cv + nR = \frac{3}{2}R + nR = 2R$ $Q_{1\to2} = 2nR(T_2 - T_1) = 2nR(T_2 - T_1)$ $Q_{1\to2} = 2\times 0,5\times 8,314\times(596-298) = 2477,57J$ $\boxed{Q_{1\to2} = 2477,57J}$ $Q_{2\to3} = Q_v = nC_v\Delta T = nC_v(T_3 - T_2) = \frac{3}{2}nR(T_3 - T_2)$ $Q_{2\to3} = \frac{3}{2}\times 0,5\times 8,314\times(298-596) = -1858,18$ $\boxed{Q_{2\to3} = -1858,18\ J}$ $\Delta U_{3\to1} = Q_{3\to1} + W_{3\to1}$ $\Delta U_{3\to1} = 0$ $Q_{3\to1} + W_{3\to1} = 0 \Rightarrow Q_{3\to1} = -W_{3\to1}$ $\boxed{Q_{3\to1} = -858,66\ J}$ جـ- $\Delta U_{1\to2}$ و $\Delta U_{2\to3}$ $\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2}$ $\Delta U_{1\to2} = -1239,2 + 2477,57 = 1238,37$ $\boxed{\Delta U_{1\to2} = 1238,37\ J}$ $\Delta U_{2\to3} = Q_{2\to3} + W_{2\to3}$ $W_{2\to3} = 0$ $\Delta U_{2\to3} = Q_{2\to3}$ $\boxed{\Delta U_{2\to3} = -1858,18\ J}$